

3-3 無機系残渣中重金属類の高温分離・回収技術の開発

藤澤敏治、佐野浩行（名古屋大学）

1. 研究の目的と概要

本研究では、対象無機廃棄物のうち、重金属を多量に含有する都市ごみ焼却飛灰（以下、飛灰と略す）および都市ごみ焼却主灰（以下、主灰と略す）に対して、塩化揮発法による重金属の分離・回収プロセス技術の開発を目的とし、それについての検討を行ってきた。これまでの研究により、塩化揮発法の反応機構のメカニズムが解明され、重金属類の揮発除去における有効性が示された。

2. フェーズ の成果

2-1. 目的及び目標

有害重金属を高濃度で含有することが知られている飛灰を対象とし、塩化揮発法の反応機構を種々の処理条件をもとに詳細に検討し、それにより得られた知見をもとに有害重金属の効果的な除去条件を検討し、塩化揮発法における高温揮発分離メカニズムの解明することを目的とした。

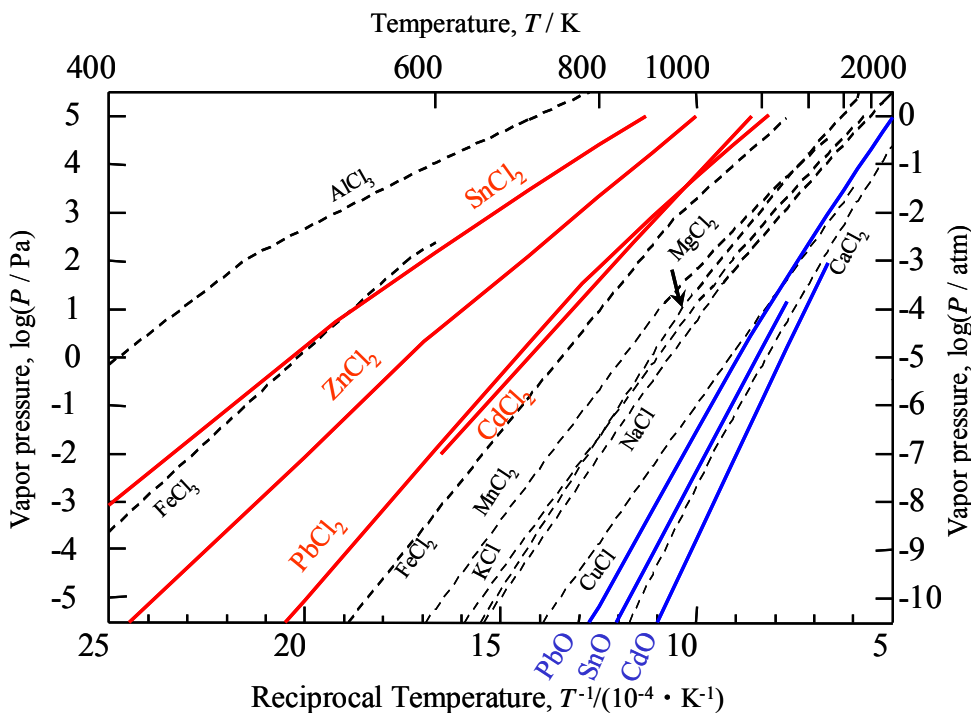


Fig. 2-1 Vapor pressures of chlorides and oxides.

2-2. 塩化揮発法の原理

2-2-1. 塩化の効果

凝縮状態の金属あるいはその化合物は、一定温度では決まった蒸気圧を示すが、塩化物の多くは融点が低く、蒸気圧が高い。Fig. 2-1 に各元素の塩化物およびPb、Cd、Snの酸化物の蒸気圧を示す。この図からPb、Cd、Snの酸化物を塩化することにより蒸気圧が著しく上昇することがわかる。揮発分離を行なう場合、大気圧 (101 kPa) のもとでは揮発成分に少なくとも 10 kPa (0.1atm) 程度の蒸気圧が

必要である^[1]とされている。これを直感的に理解するにはFig. 2-2 が便利であり、この図からPbCl₂、CdCl₂の揮発分離は 1000 K以上の温度において可能であると言える。また、飛灰中に塩化物として存在しているCaCl₂、NaCl、KClの蒸気圧は小さいため、これらを固体塩化剤として主に酸化物として存在している重金属類の塩化揮発を考えることができる。

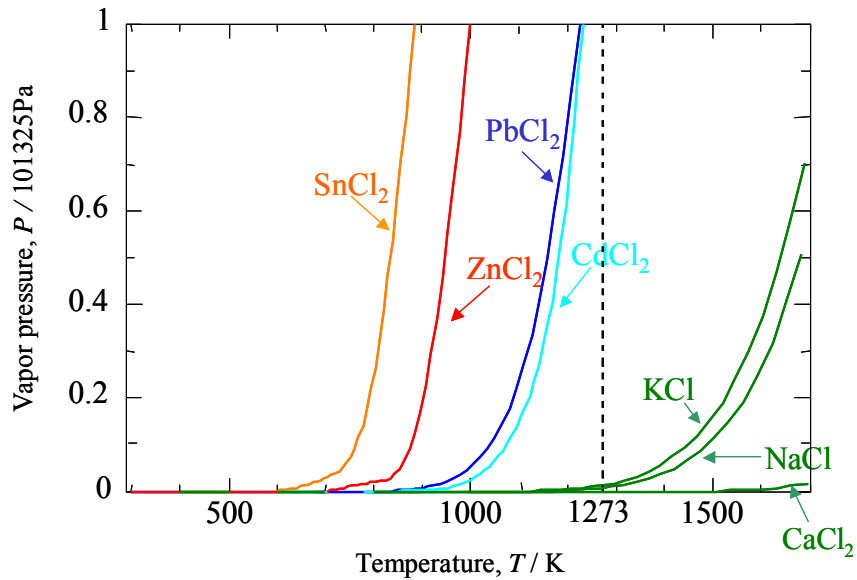


Fig. 2-2 Vapor pressures of various chlorides.

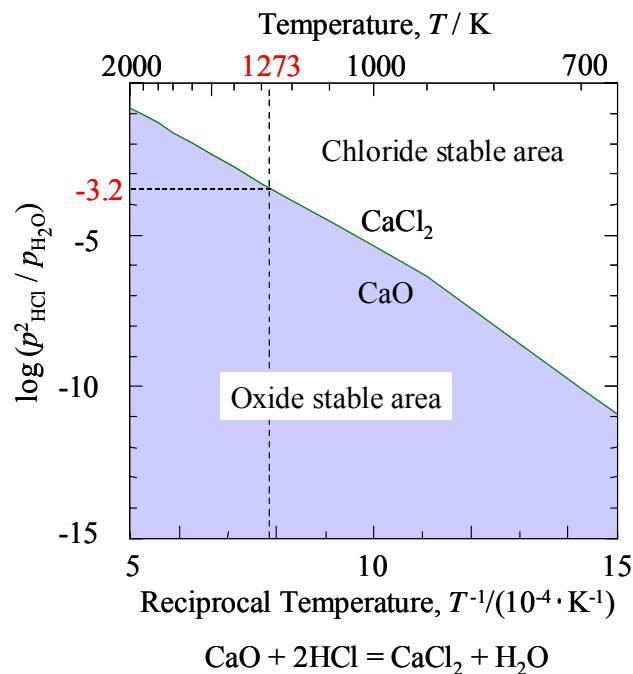
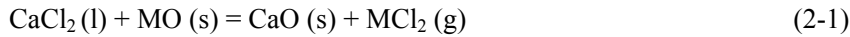


Fig. 2-3 Stability diagram for CaO/CaCl₂.

2 - 2 - 2 . 塩化条件

飛灰中に含まれる固体塩化成分のうちでは、CaCl₂が最も多く含有されており、有力な塩化剤であると考えられる。したがって、塩化目的の重金属をMとして以下の塩化反応式を考える。



これは直接反応であり、CaCl₂とMOの接触界面に反応の進行が限られる。しかしながら、飛灰は複雑な混合物であり、必ずしもCaCl₂とMOが直接接触しているとは限らない。そこで式 (2-1) を総括反応と考え、気体が介在する素反応による塩化反応について考える。CaCl₂がH₂Oと反応してHClを放出する塩素供給反応は式 (2-2) で表される。



$$K_{2-2} = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCl}_2}} \cdot \left(\frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

ここでKは平衡定数、 a_i は成分iの活量、 p_i は成分iの分圧である。この反応の平衡関係をFig. 2-3 に示す。平衡線より上方の領域は塩化物、下方の領域は酸化物の安定領域(ハッチ部分)である。したがって、温度を一定にした場合、 $(p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}})$ 比により、存在状態が決定する。ここで、1273 KにおいてCaCl₂が存在し、式 (2-2) が平衡に達している場合、この反応の平衡定数は $K = 3.82 \times 10^{-4}$ [2]であることから、凝縮相成分であるCaOとCaCl₂の活量を $a_{\text{CaO}} = a_{\text{CaCl}_2} = 1$ とすると、 $(p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}})$ 比が決定し、式 (2-3) に示す値となる。

$$\log K_{2-2} = \log(p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}) = -3.4 \quad (2-3)$$

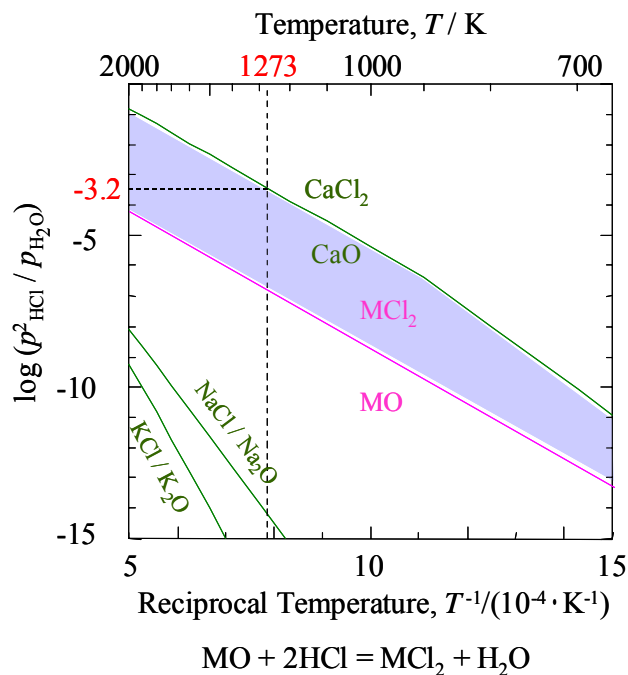
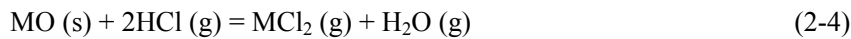


Fig. 2-4 Stability diagram for oxide/chloride of M and various metals.

次に、式 (2-2) により規定された ($p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$) における重金属Mの塩化条件を考える。重金属の塩化揮発反応は次式で表される。



$$K_{2-4} = \frac{p_{\text{MCl}_2}}{a_{\text{MO}}} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2} \right)$$

ここで、重金属Mが塩化するためには、式 (2-2) により規定された ($p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$) が重金属Mの塩化物安定領域になければならない。これを図示するとFig. 2-4 に示すようなハッチ部分となる。つまり、Caの平衡線より下方に位置する重金属の酸化物に対して、 CaCl_2 は塩化剤として働くことができる。一般的には上方に位置する塩化物で下方に位置する酸化物を塩化できるといえる。

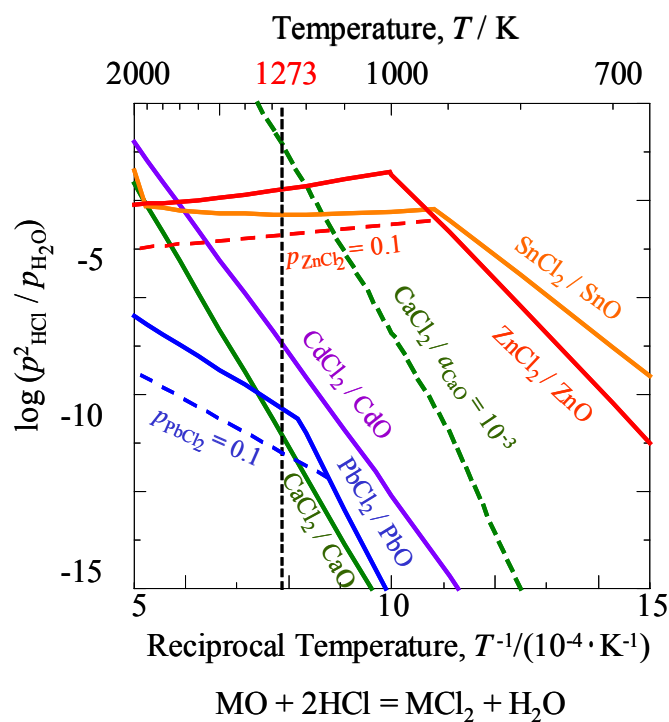


Fig. 2-5 Stability diagram for oxide/chloride of Ca, Pb and Zn.

2 - 2 - 3 . CaCl_2 による重金属類の塩化

飛灰中に含まれる固体塩化物成分のうちでは、 CaCl_2 が最も多く含有されており、有力な塩化剤であると考えられる。そこで、飛灰中に含まれる重金属について、酸化物と塩化物の平衡関係をFig. 2-5 に示す。青、赤の実線がそれぞれPb、Znの標準状態における平衡線である。1273 Kにおいて、これらの線はいずれもCaより上方に位置しているため、これらの塩化反応は進行しないと考えられる。しかし、揮発分離に必要な蒸気分圧は $p = 0.1$ 程度であると言われている^[1]ことから、 PbCl_2 、 ZnCl_2 の蒸気分圧を p_{PbCl_2} 、 $p_{\text{ZnCl}_2} = 0.1$ としてそれぞれ青と赤の点線で平衡線を示す。Pbの平衡線はCaより下方に移動するため、 CaCl_2 によってPbの塩化揮発反応が進行すると考えられる。同様にCdについてもPbの真上に位置しており、比較的塩化揮発が進行しやすいと考えられる。一方、Znの平衡線も下降するが、Caの平衡線との逆転には至らない。1273 KにおいてZnの平衡線がCaの平衡線より下方に移動する

蒸気分圧を計算すると、 $p_{\text{ZnCl}_2} = 6.4 \times 10^{-3}$ 以下となり、Znの塩化揮発はある程度の進行に留まると考えられる。そこで、Znの塩化揮発を進行させるためには、 CaCl_2 による ($p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}$) 比を増加させる必要がある。そのためには、塩素供給反応式 (2-2) の平衡関係より副生成するCaOの活量 a_{CaO} を低下させることが有効であると考えられる。例えば a_{CaO} を 10^{-3} まで低下させると、緑の点線で示すようにCaの平衡線は上方に移動し、Znの平衡線と逆転するため、Znの塩化揮発反応が進行すると考えられる。また、Snに関しては、Znの近くに位置しており、同様に a_{CaO} の低下によって塩化揮発が進行すると考えられる。飛灰に含まれる有害重金属であるCrについても、分離が望まれるが、Crに関する酸化物と塩化物の平衡線は図のはるか上に位置しており、塩化揮発分離は困難であると考えられる。

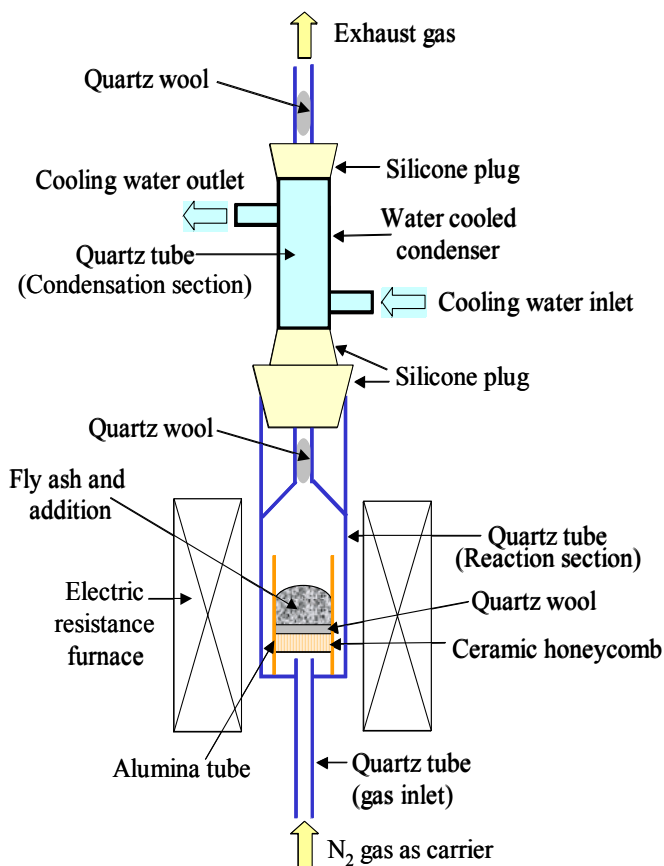


Fig. 2-6 Schematic illustration of experimental apparatus.

2 - 3 . 実験方法

実験装置をFig. 2-6 に示す。本研究では N_2 をキャリアガスとして選定した。試料として、飛灰(約 4 g)を坩堝に入れ、あらかじめ 1273Kに昇温、 N_2 ガスで雰囲気置換した電気炉に装填した。これを実験開始時間とし、所定の時間(3.6ks、7.2ks)反応させた後、試料を保持容器と共に速やかに炉外に取り出し、大気中で放冷した。実験後の残渣、揮発凝縮物を定量し、式(2-4)のように定義した揮発率 E_i によって試料中各成分*i*の分離性を評価した。

$$E_i \equiv \left(\frac{m_{i \text{ in condenser}}}{m_{i \text{ in residue}} + m_{i \text{ in condenser}}} \right) \times 100 \quad (2-4)$$

ここで、 $m_{i \text{ in residue}}$, $m_{i \text{ in condenser}}$ はそれぞれ残渣中、コンデンサーに捕集された揮発凝縮物中の*i*成分の質

量である。なお、基本的条件として N_2 流量は $2.50 \times 10^{-6} N \cdot m^3 \cdot s^{-1}$ ($150 ml \cdot min^{-1}$) とし、試料は 423K のオープンで乾燥したものを、キャリアガス流量の影響、飛灰中 H_2O の影響、キャリアガス中 H_2O の影響の3点の影響因子について検討した。

2 - 4 . 実験結果

2 - 4 - 1 . 都市ごみ焼却飛灰

本WGで入手した飛灰の元素ベースの組成の一例をTable 1 に、主成分の一例をTable 2 に示す。主成分はCa化合物であり、また、塩化物を多く含んでいる。Ca化合物については、ごみ焼却処理時に脱塩化水素、硫酸化合物処理において、中和剤として噴霧している消石灰に由来するものと考えられる。また、塩化水素と反応したと考えられる塩化物として $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 、 KCl を多量に含有しているため、これらを塩化剤として塩化揮発法に利用できると考えられる。重金属類としては、資源的価値のあるZn、Pb、有害であるPb、Cr、Cdを含んでおり、これらの重金属類は主に酸化物として存在しているものと考えられる。

Table 1 Composition of fly ash.

Element	Ca	Si	Al	Na	K	C	H	S	Cl
Conc., C / mass%	21.6	4.2	3.3	4.6	3.2	0.6	0.5	5.3	20.2

Element	Zn	Mg	Fe	Pb	Ti	Cu
Conc., C / mass ppm	10000	8000	4000	3400	1900	1400

Element	Mn	Sn	Cr	Cd	Se	As
Conc., C / mass ppm	630	420	100	80	< 10	< 10

Table 2 Major compounds and their concentration of fly ash.

Compound	$Ca(OH)_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	SiO_2	Al_2O_3	$NaCl$	KCl
Conc., C / mass%	18.5	19.7	21.5	8.9	6.3	11.4	6.2

2 - 4 - 2 . キャリアガス流量の影響

各元素の揮発率の経時変化をFig. 2-7 に示す。この結果、キャリアガス流量の増加に対して、Pbは揮発率が向上し、Zn、Snは低下した。なおCdは、どちらでも100%近い揮発率を示した。キャリアガス流量が増加すると、その希釈効果によって、 p_{MCl_2} が低下し、式(2-3)の進行を促す。また、同時に p_{HCl} も低下するため、塩化反応は阻害される。ここで、揮発率が向上するPbは、本条件下において容易に塩化されるため、ここでは、 p_{MCl_2} の低下が効果的に寄与したものと考えられる。一方、揮発率が低下するZn、Snは、比較的塩化しにくい条件であるため、 p_{HCl} の低下により塩化反応が阻害されて揮発率が低下したものと考えられる。なお、Cdについては、塩化しやすく飛灰中の初期濃度も他元素に比べ低いいため、条件によらず揮発率が高かったものと考えられる。

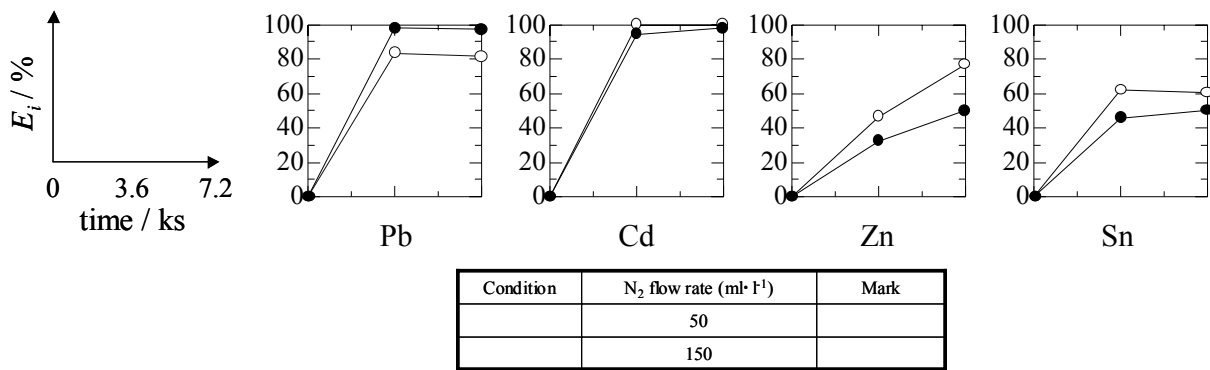


Fig. 2-7 Effect of the flow rate of N₂ on the evaporation ratio of various elements.

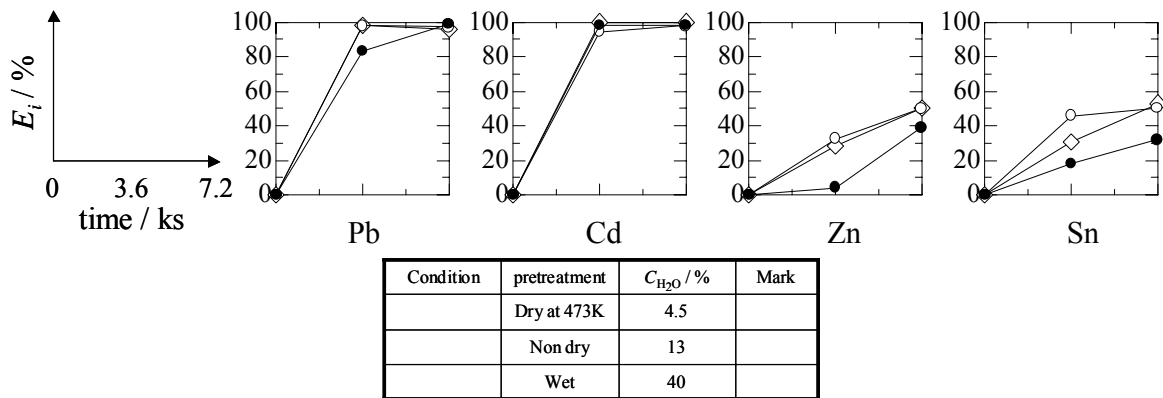


Fig. 2-8 Effect of H₂O content in fly ash on the evaporation ratios of elements.

2 - 4 - 3 . 飛灰中H₂Oの影響

各元素の揮発率の経時変化をFig. 2-8 に示す。H₂Oは塩素供給反応式(2-2)におけるHClの発生に必要であるが、反応初期にはむしろ重金属の塩化反応式(2-3)の進行を阻害する方向に働き、その結果として揮発率が低下したものと考えられる。一方、Cdは塩化しやすく揮発総量が少ないためH₂Oの影響を受けず揮発率が高い。

2 - 4 - 4 . キャリアガス中H₂Oの影響

各元素の揮発率をFig. 2-9 に示す。 p_{PbCl_2} の上昇により、Znの揮発率が低下した。これは、前節の結果と同様に、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の上昇によって、ZnOの塩化反応が阻害されたと考えられる。しかし、前節でH₂Oの影響を受けたPb、Snについては、揮発率の低下は認められなかった。これは、前項の条件に比べると $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加量が少ないため、元来塩化しやすいPbに対しては、ほとんど影響しなかったと考えられる。また、Snについては、Znと同様の影響を受けると考えられたが、Snの方がZnに比べて塩化しやすいことに加え、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加量が少なかったため、今回はZnのみが影響を受けたと考えられる。

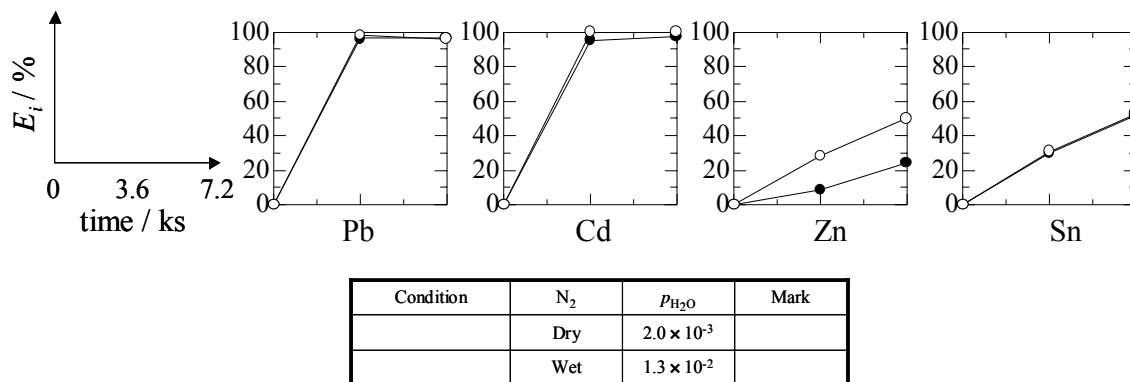


Fig. 2-9 Effect of the H₂O content in N₂ gas on the evaporation ratios of elements.

2 - 5 . フェーズ のまとめ

飛灰における重金属類の塩化揮発反応は、CaCl₂がHClを発生する塩素供給反応と、そのHClによって重金属類が塩化する塩化反応の2段階で進むことがわかった。その結果、Pb、Cdは塩化反応が比較的容易に進むため、飛灰単独処理でも95%以上の揮発率で分離可能であることがわかった。一方、Zn、Snに関しては、塩化反応が進みにくいため、飛灰単独処理では揮発率が最大でも60%程度に留まり、過剰のH₂Oの存在により塩化反応が阻害されることがわかった。

3 . フェーズ の成果

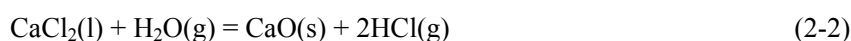
3 - 1 . 目的及び目標

これまでの研究により塩化揮発反応についての都市ごみ焼却飛灰を対象に高温揮発分離のメカニズムの解明がなされた。ここで分離性の高効率化をはかるため添加物の添加量の影響や添加方法の影響について検討する。また、対象廃棄物の拡大を目指し、主灰に対する塩化揮発処理の適用性を検討し、高温分離における処理温度の影響ならびに種々の添加成分の効果および配合条件の検討を詳細に行い、主灰を再資源化するための高効率な分離条件を探索することを目的とした。

3 - 2 . 実験方法

3 - 2 - 1 . 飛灰への添加物の効果

飛灰・添加物(約4g)を適宜前処理・混合したものを試料とし、上記の実験方法で実験を行った。また、塩化揮発法の原理によるとZn、Snの塩化を促進させるためには塩素放出反応式(2-2)において生成するCaOの活量を低下させることが有効であり、式(3-1)のようなSiO₂添加が有効であると考えられる。



ここでは廃棄物の有効利用の観点から、SiO₂を多量に含有する建設汚泥、コンクリートがらを利用し、建設汚泥添加量の影響 建設汚泥混合方法の影響 コンクリートがら添加の影響を検討した。

3 - 2 - 2 . 主灰の塩化揮発処理

主灰・添加物(約3g)を適宜前処理・混合したものを試料とし、上記の実験方法で実験を行った。

ここでは 主灰単独処理、CaCl₂添加処理、MgCl₂添加処理、飛灰添加処理、処理後残渣の安全性評価の5つの項目について検討した。

3 - 3 . 都市ごみ焼却主灰

本 WG で入手した主灰の元素ベースの組成の一例を Table 3 に示す。主な元素として Si、Al、Ca、Fe、C を含有している。重金属類は Pb、Zn、Cr 等を含有しており、主に酸化物として存在している。また、塩化揮発法を適用するにあたり必要となる Cl はほとんど含まないため、処理の際に塩化剤を添加する必要があると考えられる。

次に主成分の一例を Table 4 に示す。主な化合物は CaO、CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃ で、これらで全体の約 70 % を占めている。

Table 3 Composition of bottom ash..

Ca	Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Mg	C	P	Cl	S
16.0	11.9	9.5	4.9	2.4	1.7	2.0	1.6	3.0	0.9	0.4	0.5
Zn	Pb	Cr	Sn	Cd	(mass%)						
2800	640	220	70	10	(mass ppm)						

Table 4 Major compounds of bottom ash

Compound	SiO ₂	CaCO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Conc., C	25.4	10.0	16.8	18.0	7.0	4.0	2.6	2.2	1.8

(mass %)

主灰の有害性の評価を、環境庁告示第 46 号の溶出試験 (環告 46 号) および環境省告示第 19 号の含有量測定 (環告 19 号) により行った。結果をそれぞれ Table 5、Table 6 に示す。環告 46 号では、全ての対象重金属について基準値を満足したが、環告 19 号では Pb が基準値を上回り、よって Pb の除去が主灰の無害化における課題となる。

Table 5 Result of leaching test (Notification No.46 of the Environmental Agency).

Element	Pb	Cr ⁶⁺	Cd	Se	As	pH
Environmental standard	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-
Bottom ash	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.0

(mg · l⁻¹)

Table 6 Concentration of Pb (Notification No.19 of the Ministry of the Environment).

Element	Pb	Cr ⁶⁺	Cd	Se	As
Environmental standard	150	250	150	150	150
Bottom ash	500	220*	10*	N.D.	N.D.

* : Concentration of entire Pb (mass ppm)

3 - 4 . 実験結果 (飛灰への添加物の効果)

3 - 4 - 1 . 建設汚泥添加量の影響

建設汚泥を全体量に対して 0mass% 20mass% 35mass% 50mass%になるように添加した。各条件における揮発率を Fig. 3-1 に示す。添加量の増加にしたがって Zn と Sn の揮発率は上昇した。そのほかの元素については、大幅な揮発率の向上は認められなかった。しかし、条件 1 では、Zn に対する揮発率向上の効果もなく、Pb の揮発率も明らかに低下している。条件 2 では、CaO の活量低下もわずかであるため、添加の効果はほとんどなく、むしろ建設汚泥が揮発の物理的な障壁になっている可能性も考えられる。

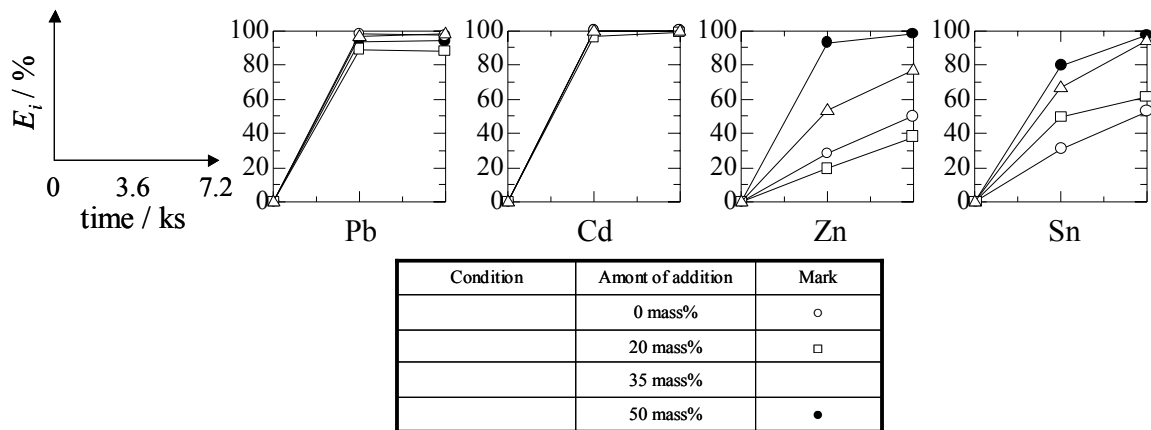


Fig. 3-1 Effect of the amount of construction sludge addition on the evaporation ratio of various elements.

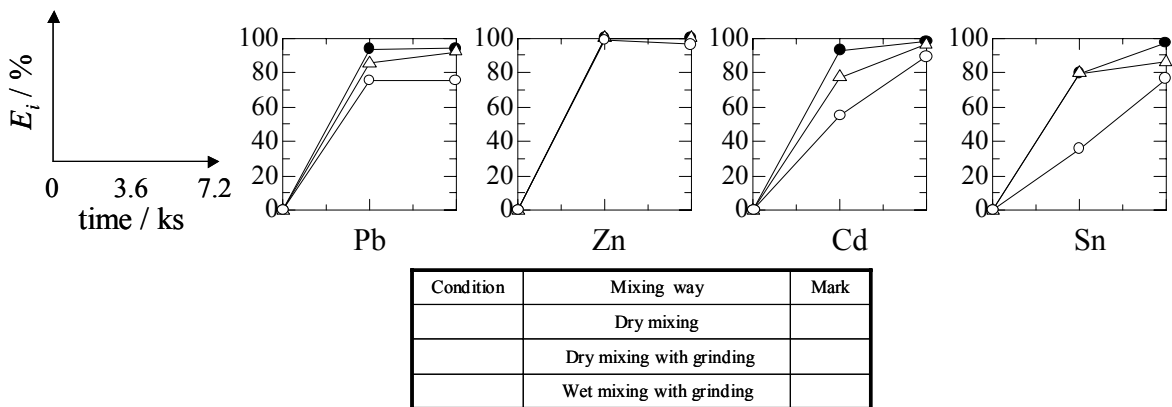


Fig. 3-2 Effect of the mixing fly ash with construction sludge on the evaporation ratio of various elements.

3 - 4 - 2 . 建設汚泥混合方法の影響

建設汚泥添加の有効性を確認し、最適な添加量の把握に至ったことから、建設汚泥添加の混合方法について検討した。添加量は全体に対して 50mass%とし、混合方法を、攪拌のみ、すり鉢混合、水混練とした。

各元素の揮発率をFig. 3-2 に示す。全ての元素について一様に、条件 1 の揮発率が最も高く、条件 2 は若干低く、条件 3 では大きく低下した。ただし、最も揮発率の低い条件 3 においても、飛灰単独で処理した場合と比較するとZn、Snの揮発率は高く、建設汚泥添加の効果が再確認された。各条件における揮発率の違いは、混合方法の違いによる形状の変化が物理的因子として働いたものと考えられる。処理前の比表面積を比較すると、条件 1、2、3 の順に小さくなっており、揮発率の低下に対応している。また、CaCl₂由来のCl残留率は、0.4%、12%、37%となっていた。したがって、比表面積の低下によって塩素供給反応が妨げられていると考えられ、特に条件 3 において著しい。

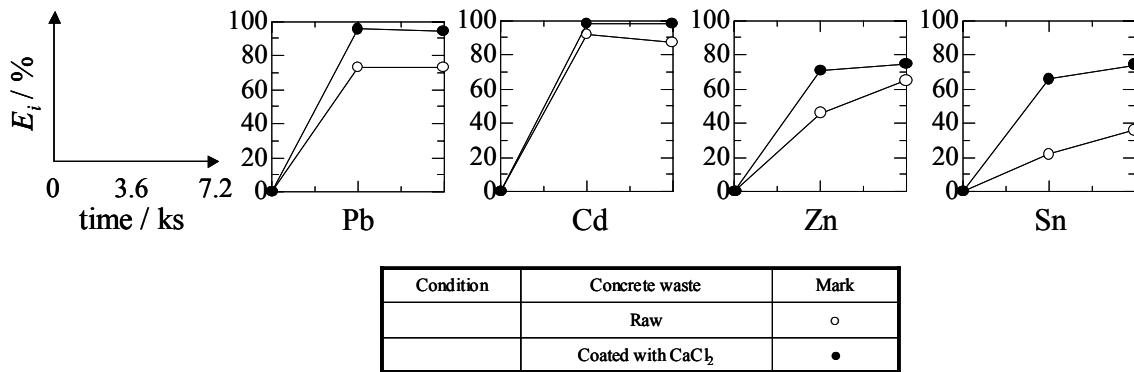


Fig. 3-3 Effect of the concrete waste addition on the evaporation ratios of elements.

3 - 4 - 3 . コンクリートがら添加の影響

コンクリートがら添加について以下の2種類の検討を行なった。

飛灰に対してすり鉢で砕いたコンクリートがらを全体の70mass%となるように振り混ぜて混合し、坩堝に装填、423K オープンで乾燥処理し試料とした。

反応界面積を増やし、反応を促進するために、コンクリートがらに対してCaCl₂をコーティングしたものを飛灰に添加し、処理を行なった。コンクリートがらを全体の50mass%とした。

各元素の揮発率を Fig. 3-3 に示す。条件 1 においては、Pb、Cd、Zn、Sn すべてにおいて揮発分離が十分でない。一方、条件 2 においては、Pb、Cd については揮発分離が十分進んだが、Zn、Sn に関しては揮発率が75%程度に留まった。これは、飛灰単独処理と比較すると向上しているが、建設汚泥添加と比較すると低い値となった。コンクリートがらの粒径は大きいことに加え硬く密であるため、飛灰との反応性が悪いため、コンクリートがら添加による効果はほとんど発揮されず、Zn、Sn の揮発率が飛灰単独処理と比較してほとんど変わらない。また、Pb、Cd については、むしろ飛灰単独処理より低下しており、これは、コンクリートがらの添加量が70mass%と非常に多量であったことから、コンクリートがらが揮発成分の移動を阻害する物理的な障壁になった可能性が高い。一方、条件 3 に関しても、やはり飛灰部分とコンクリートがらとの間の全体的な反応は起きていないと考えられる。

3 - 4 - 4 . 処理後残渣の安全性評価

処理後残渣について環境庁告示第46号による溶出試験結果を Table 7 に示す。処理前にはPbの溶出量が基準値を大きく超えていたが、処理後には揮発分離されたため、基準値を満足した。次に、土壌汚染対策法に係る含有量規制について検討するために、全量分析した結果を Table 8 に示す。処理前

には、Pb が基準値を大きく超えていたが、処理後には揮発分離されたため、基準値を満足した。Cd については、処理前でも基準値を下回っていたが、揮発分離によって含有量がさらに低下した。Cr の規制は 6 価 Cr に対するものだが、ここでは全 Cr の含有量と比較した。Cr は揮発分離できなかったものの、処理前後ともに基準値を下回った。このことから、都市ごみ焼却飛灰の有害重金属類は塩化揮発処理により無害化されたものと考えられる。

Table 7 Results of leaching test (Notification No. 46 of the Environmental Agency)

Element	Pb	Cr ⁶⁺	Cd	Se	As	pH
Environmental standard	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	-
Initial Fly ash	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11
Residue	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6

unit / mg·l⁻¹

Table 8 Concentration of harmful heavy metal in samples.

Element	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	Se	As
Environmental standard	150	150	250	150	150
Initial Fly ash	3400	80	< 150	< 10	< 10
Residue	< 130	< 7	< 150	N.D.	N.D.

unit / mg·kg⁻¹

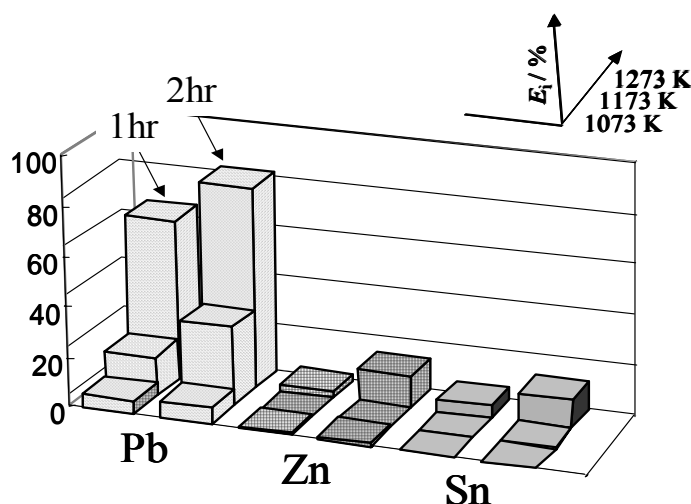


Fig. 3-4 Effect of temperature on the evaporation ratio of various elements.

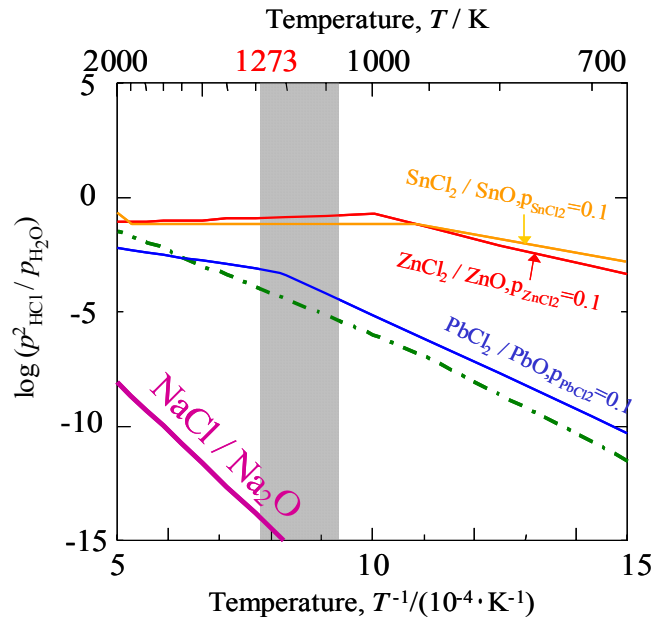


Fig. 3-5 Stability diagram for oxide/chloride of various elements.

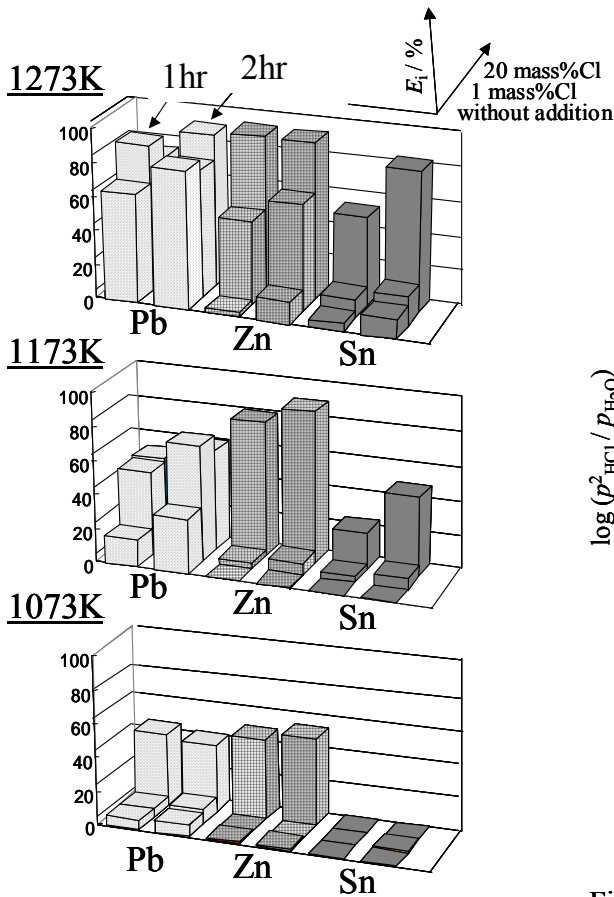


Fig. 3-6 Effect of CaCl_2 addition on the evaporation ratios of various elements.

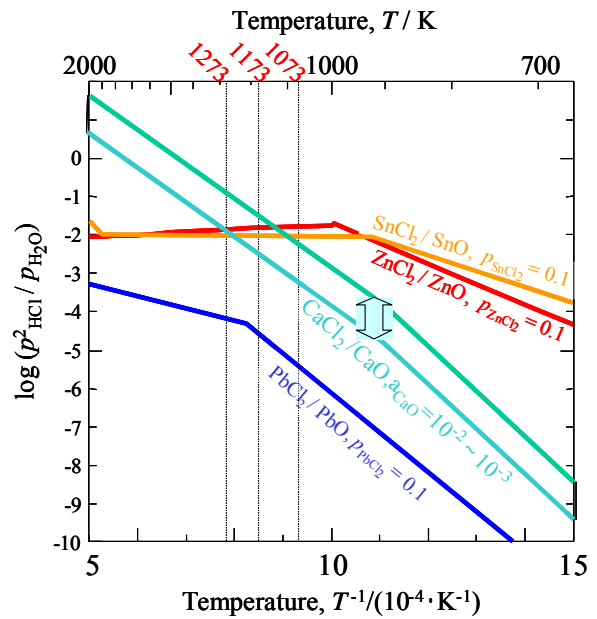


Fig. 3-7 Effect of CaCl_2 on the stability diagrams for oxide/chloride of calcium.

3 - 5 . 実験結果 (主灰の塩化揮発処理)

3 - 5 - 1 . 主灰単独処理

主灰のみを試料とし、実験温度を 1073 K、1173 K、1273 K と変化させたときの各元素の揮発率を

Fig. 3-4 に示す。Pb は処理温度が高温になるほど揮発率が高く、1273 K、2 hr の条件においては揮発率が80%を超えた。一方、Zn、Sn については1273 K においては僅かに揮発したが、1173 K 以下ではほとんど残渣中に残った。

このような現象となったメカニズムについて考察する。主灰中で塩素源となりうる成分は僅かに含有する NaCl であり、NaCl からの HCl 供給反応は、



となる。ここで、各成分の酸化物 / 塩化物の平衡関係を図示すると Fig. 3-5 のようになり、Na の平衡線は下方に位置するため、NaCl を塩化剤とする重金属類の塩化揮発は、生成する Na_2O の活量がかかなり低下しないと生じないと考えられる。しかし、反応中に共存する SiO_2 が Na_2O の活量 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ を低下させる因子になると考えられる。 SiO_2 の存在により、以下の反応



で $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ は 10^{-10} 程度まで下げられ、これにより Na の平衡線は Fig. 3-5 中の破線のように Pb の平衡線付近まで上昇する。よって Pb については塩化揮発が可能になったと考えられる。

3 - 5 - 2 . CaCl_2 添加処理

添加方法はすり鉢による混和で、添加後の Cl 濃度が 1 mass%、20 mass% となるように配合した。各元素の揮発率を Fig. 3-6 に示す。Pb は、1173 K、1 mass% Cl の条件で塩化が可能であった。Fig. 3-7 のポテンシャル図より考慮すると、主灰中の a_{CaO} は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度まで下げられるため、Pb は CaCl_2 による塩化が容易であり、低い温度による少量の CaCl_2 添加で塩化揮発が進行したと考えられる。しかし、1073 K では、1 mass% Cl では揮発率は向上しなかった。これは、PbO の融点が 1159 K であることから、この処理温度では HCl との反応性が劣り、少量の CaCl_2 添加では塩化が困難であったためと考えられる。

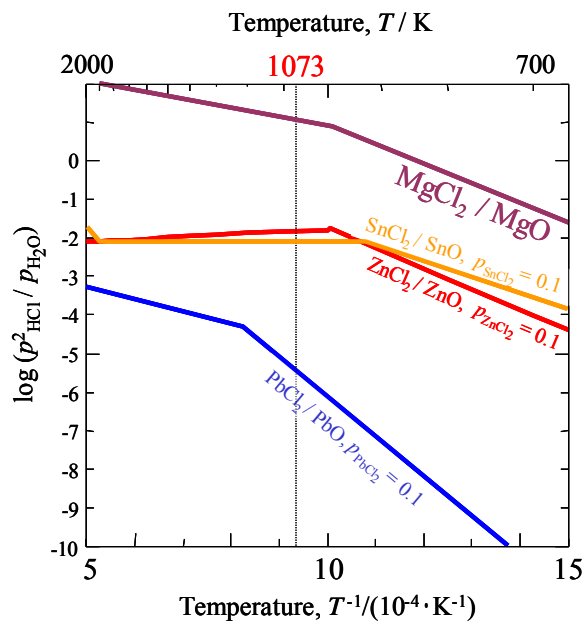


Fig. 3-8 Stability diagram for oxide/chloride of various element

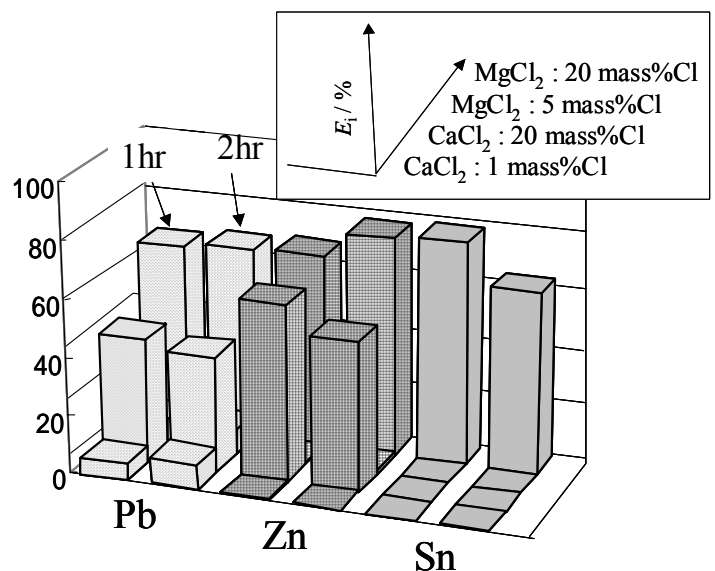


Fig. 3-9 Effect of MgCl_2 addition on the evaporation ratios of various elements at 1073K.

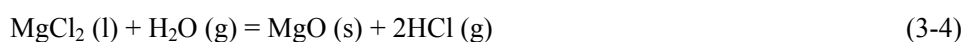
Zn、Sn については、20 mass% Cl では各処理温度で揮発率が高く、1 mass% Cl では 1273 K の Zn 以外は

ほとんど揮発しなかった。平衡関係では、処理温度域においてZn、Snの平衡線はCaの平衡線をまたぐ位置にあるため、Pbよりも塩化されにくく、少量のCaCl₂添加ではHCl量が不足し、ほとんど揮発しなかったと考えられる。

3 - 5 - 3 . MgCl₂添加処理

MgCl₂添加の実験においては、Fig. 3-8 で示すように低温で効果が期待されることから、処理温度は 1073 Kとした。添加方法はすり鉢による混和で、添加後のCl濃度が 5 mass%、20 mass%となるように配合した。

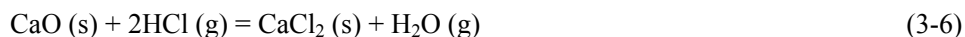
各元素の揮発率をFig.3-9 にそれぞれ示す。各重金属類の揮発率は、20 mass%ClではCaCl₂添加の場合よりも高い揮発率を示したが、5 mass%ClではCaCl₂の少量添加の場合と同様にほとんど揮発しなかった。この結果について以下のように考察した。どちらの条件においても実験後の残渣中に水に可溶性Mgが検出されなかったことから、HCl供給反応



によってほとんどのMgCl₂がClを放出し、HClを生成したと考えられる。一方で、主灰はCaCO₃を多く含有しており、これは実験温度下で解離反応が促進される。



これにより、リアクティブな CaO が大量に生成される。5 mass%Cl では、発生した HCl が CaO と以下の式のように反応してしまつて重金属類の塩化を阻害したと考えられる。



一方、20 mass%Cl では、HCl の生成量が過剰となるため、CaO と反応しきれない HCl が働いたために重金属類が塩化されたと考えられる。

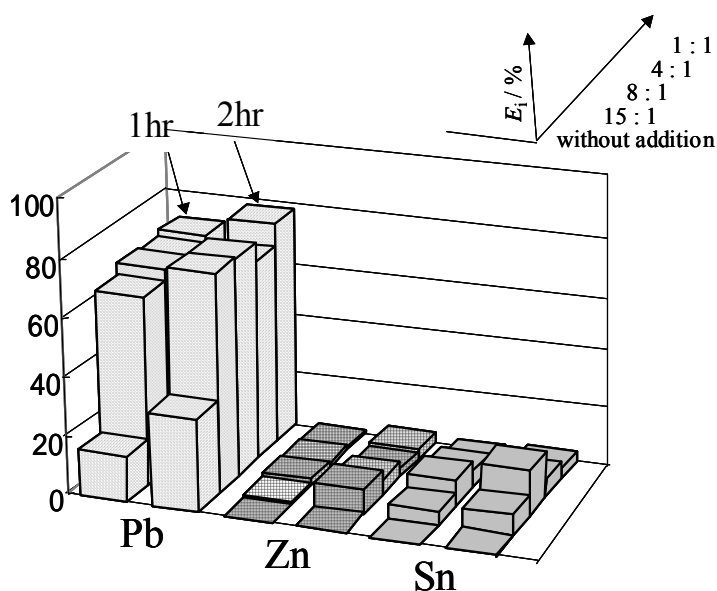


Fig. 3-10 Effect of fly ash addition on the evaporation ratios of various elements at 1173K.

3 - 5 - 4 . 飛灰添加処理

塩素源としてCaCl₂を用いた処理が有効であるという結果を得たことから、CaCl₂を利用するかわりに、CaCl₂を多く含有する飛灰を塩素源として利用する方法を検討した。主灰と飛灰の混合比は 1:1、4:1、8:1、15:1 の 4 種類、実験温度は 1173 Kで行った。

各重金属類の揮発率を Fig. 3-10 に示す。Zn、Sn はどの条件においてもほとんど揮発しなかったが、Pb は各条件において高い揮発率を示しており、Pb の除去には飛灰添加が効果的であるといえる。しかし、各混合条件での未処理試料および処理後残渣中 Pb 濃度を Table 9 に示すと、主灰と飛灰の混合比が で 250~300 mass ppm 程度まで低減したのに対し、 で 600 mass ppm 程度残った。これは、飛灰中には多量の Pb (4000 mass ppm 程度) および Ca (22 mass%程度) を含んでいるため、飛灰添加により試料中の Pb 濃度の増加および塩基度の上昇といった、Pb の塩化揮発除去において不利な影響が働いたためと考えられる。よって、 のような飛灰添加量の多い条件では、高濃度の Pb が残留し、 については飛灰の添加量がわずかであるために、不利な影響をほとんど受けず Pb を除去することができたと考えられる。

Table 9 Effect of the fly ash addition on the lead content.

Mixing ratio	Initial	After the treatment
Bottom : Fly 1 : 1	2200	560
Bottom : Fly 4 : 1	1300	610
Bottom : Fly 8 : 1	900	260
Bottom : Fly 15 : 1	830	290
without addition	640	260

(mass ppm)

3 - 5 - 5 . 処理後残渣の安全性評価

処理後残渣に対する環境庁告示第 46 号に準拠した溶出試験結果を Table 10 に示す。主灰 : 飛灰 = 1 : 1 で配合した試料で Pb について溶出基準を上回った他は、すべての条件で各対象重金属類の溶出量が検出下限値以下となった。

次に、環境省告示第 19 号により測定した処理後残渣のPb含有量をTable 11 に示す。含有量規制に入る対象重金属類は他に、Cr、Cdなどがあるが、未処理の段階で基準値を下回っているため、ここではPbのみの結果を示した。1273 Kでは、主灰単独処理でも環境基準値 (150 mass ppm) を満足することができた。1173 Kでは、主灰単独処理でもある程度低減されるが、CaCl₂を添加することで環境基準値を満足することができた。さらに、CaCl₂の代替材料として飛灰を加えた処理においても環境基準値まで低減することができたが、飛灰を大量に加えた条件では残渣中にPbが多量に残り、基準値を満足できなかった。1073 Kでは、主灰単独処理では除去できず、塩素源を加えることで低減が可能となったが、少量の添加では基準値程度まで下げることが困難であった。なお、表中「 - 」を記した条件については実験を行っていない。

Table 10 Result of leaching test (Notification No.46 of the Environmental Agency).

Element	Pb	Cr ⁶⁺	Cd	Se	As
Environmental standard	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01
Bottom : Fly = 1 : 1	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Other conditions	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(mg · l⁻¹)

Table 11 Concentration of Pb (Notification No.19 of the Ministry of the Environment).

	No addition	CaCl ₂ , 1%Cl	CaCl ₂ , 20%Cl	MgCl ₂ , 5%Cl	MgCl ₂ , 20%Cl
1273 K	120	80	60	-	-
1173 K	220	110	60	-	-
1073 K	430	220	80	210	50

	Bottom : Fly 1 : 1	Bottom : Fly 4 : 1	Bottom : Fly 8 : 1	Bottom : Fly 15 : 1
1173 K	380	490	140	170

(mass ppm)

3 - 6 . フェーズ のまとめ

3 - 6 - 1 . 飛灰への添加物の効果

飛灰単独処理で揮発分離が十分でなかったZn, Snについて添加物による塩化揮発促進の有効性を検討した。CaCl₂からのHClの発生を促進するために、CaOの活量を低下させるSiO₂が効果的であると考え、廃棄物の有効利用という観点からSiO₂を多く含有する建設汚泥添加、コンクリートがら添加について検討した。その結果、建設汚泥添加により、Zn, Snの揮発率が95%以上に向上し分離可能となった。一方、コンクリートがら添加に関しては、Zn, Snの揮発率が75%程度と若干向上したものの、粒径が大きいため反応性が悪く建設汚泥添加に匹敵する効果は得られなかった。

これより、都市ごみ焼却飛灰の高温揮発分離処理における他の無機系廃棄物の添加による有害重金属元素の分離性の高効率化がはかれることがわかった。

3 - 6 - 2 . 主灰の塩化揮発処理における推奨条件の検討

主灰は、枯濁性で有価である Zn, Sn を含むものの、これらの含有濃度は低く、回収源とするのは難しい。一方、無害化された残渣を得るためには、未処理の主灰では特に Pb が含有量基準値(150 mass ppm) を大きく超えているため、Pb の除去が必須である。このことから、主灰の塩化揮発処理においては、主灰中の Pb を無害化した、すなわち、溶出量および含有量の環境基準を満足させた残渣を得ることが必要である。

本研究により得た、無害化された残渣を得られる処理条件を以下にまとめた。

1273 K - 主灰単独処理で無害化が可能。

1173 K - 主灰単独処理ではある程度までのPbの除去にとどまる。CaCl₂を少量添加することで無害化が可能。また、飛灰がCaCl₂の代替塩化剤として効果があり、少量添加することで無害化が可能。

1073 K - 塩化剤を多量添加することで無害化が可能。また、建設汚泥を加えることでさらに

無害化が促進される。

以上より、種々の処理温度において、塩素源の添加により主灰の無害化が可能であることが分かった。主灰は比較的有害性が低く、かつ排出量が多い廃棄物であるため、能率的かつ経済的に Pb の無害化ができる条件を選出することが望まれる。よって、塩化剤の過剰な添加あるいは建設汚泥の添加は、主灰の処理効率を考慮する得策ではない。また、飛灰添加においては有価金属である Zn を多く含有しているため、飛灰自身の無害化処理によっては Zn の分離回収・再資源化が可能であり、主灰と混合することで貴重な Zn 源を失うというデメリットがある。

先に述べた条件のうち、1273 Kにおける主灰単独処理では、添加物による処分量の増加がないため主灰を最も効率よく処理できる。しかし、塩素源は主灰中にわずかに含まれる NaCl であり、主灰の成分のばらつきを考慮すると、安定した無害化は期待薄である。よって、主灰の塩化揮発処理において塩化剤 CaCl₂ の添加が必要であると考えられる。ここで、CaCl₂ の添加量を抑えた処理において無害化が可能であった条件は 1173 K および 1273 K であるが、このうち熱エネルギーの負担を考慮すると 1173 K が優れる。よって、1173 K における CaCl₂ 添加 (1 mass%Cl) が、本研究により得た最も推奨できる処理条件であると考えられる。

4. 成果の達成度

これまでの研究により都市ごみ焼却飛灰および主灰からの重金属の除去について高温揮発分離メカニズムが解明された。また、また飛灰からの重金属の除去については、廃棄物の有効利用という観点から SiO₂ を多く含有する無機廃棄物 (建設汚泥、コンクリートがら) を添加することにより揮発分離の効率化を図ることができることがわかった。また主灰からの重金属除去、特に Pb の除去においては、様々な条件の下で環境基準を満たすことができ、特に 1173 K における CaCl₂ 添加 (1 mass%Cl 調製) が、本研究により得た最も推奨できる処理条件であると考えられる。

5. 今後の課題

本研究において、一度に処理した試料の量が約 3~4 g 程度と少量であり、実際に水熱固化体を効率よく生産するためには一度に kg 単位の量を処理できなければならない。よって今後は、実操業を想定したロータリーキルン炉を用いた処理における、大量処理が可能となる条件の検討が望まれる。

参考文献

- [1] 日本金属学会編 : 金属製錬工学, 丸善, (1999).
- [2] Ihsan Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989).